

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-185048

(43) 公開日 平成10年(1998) 7月14日

(51) IntCl.⁶

識別記号

F I

F 1 6 L 33/00

F 1 6 L 33/00

A

33/28

B 2 9 D 23/00

B 2 9 D 23/00

// B 2 9 K 9:00

75:00

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号

特願平8-347841

(22) 出願日

平成8年(1996)12月26日

(71) 出願人 000005278

株式会社ブリヂストン

東京都中央区京橋1丁目10番1号

(72) 発明者 戸畑 義廣

神奈川県横浜市戸塚区舞岡町3596-1

ネオコーポ113

(72) 発明者 加藤 信吾

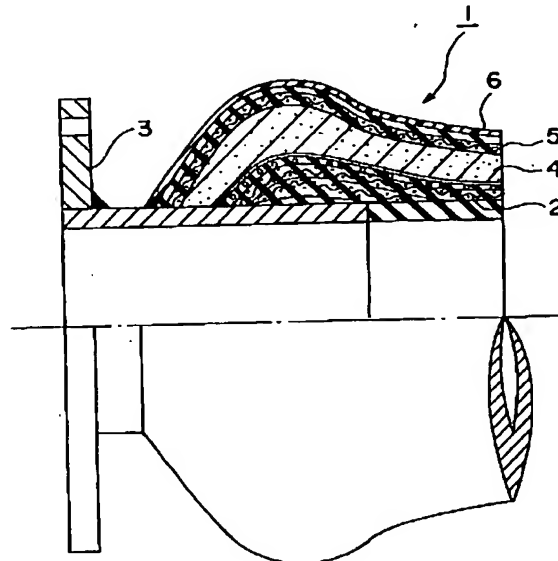
東京都大田区上池台2-19-3

(54) 【発明の名称】 浮揚性ホース及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 第1カバー層の表面のプライマー処理や酸処理などを行うことなく、しかも接着剤を用いることなしに、第1カバー層と第2カバー層の材料構成を適宜に選定し、更には第1カバー層の表面状態を改質することによって、第1カバー層と第2カバー層との接着力を充分維持することができると共に、安全衛生上の影響を回避して効率よく製造することができて、品質の向上をも図ることが可能である浮揚性ホース及びその製造方法を提供することを目的とする。

【解決手段】 浮揚性ホース1は、ニップル、接続用フランジ3と、ゴム中に補強層を埋設した本体の外周面に独立気泡を有するスポンジ層4を設け、更にこのスポンジ層の外周面に繊維体を埋設した加硫ゴムからなる第1カバー層5を設け、前記第1カバー層5の外周面に、液状ウレタンゴムを塗布、硬化させてなる第2カバー層6を設けたものと、を一体的に形成してなる浮揚性ホースにおいて、前記第1カバー層5の加硫ゴムの極性値が、溶解度パラメーター δ として9.5~10.5(cal/cm³)^{1/2}である。



[illegible]

れるポリオールには、ポリトリメチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等、耐水性、耐候性を考慮してポリエーテル系が好ましい。また必要に応じてポリアジエチンポリオール、ポリソレノール等、ラクトン系ポリオール、ヒマシ油等のポリエーテル系ポリオールを数種組み合わせることもできる。

【0021】ポリイソシアネートには、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタン4,4'-ジイソシアネート、及びこの変性品、1,5-ナフチレンジイソシアネート、ピトリレンジイソシアネート、イソフロロジイソシアネート、キシリレンジイソシアネートなどが使用できる。通常、ウレタンポリマーは等量比で（ポリイソシアネート、キシリレンジイソシアネート）＝ $1.4/1 \sim 2.5/1$ 、好ましくは $1.8/1 \sim 2.2/1$ で反応させて得られる。

【0022】硬化剤としては、3,3'-ジシクロ-4,4'-ジメチルジフェニルメタン、4,4'-ジメチルジフェニルメタン、トリレンジイソシアネート等のアミン系硬化剤、1,4-ブタジエール、1,6-ヘキサジエール、1,5-ペンタジエール、ジエチレンジイソシアネート、そしてエチレンジイソシアネート、グリセリン、トリメチロールプロパン、あるいは、エチレンジイソシアネートの誘導体ポリオール、ポリトリメチレンジイソシアネート、β-ヒドロキシエチルエポキシベンゼン等のポリオール系硬化剤が使用できる。必要に応じて、これらの硬化剤の数種類を組み合わせて使用してもよい。

【0023】触媒には、通常ウレタン用触媒として知られている金属（スズ、鉛、カリウム、チタン、ヒスズ、ス、ニッケル、コバルト、鉄、カルシウム、マグネシウム、カドミウム、水銀等）塩、アミン触媒（一般には三級アミン）、カルボン酸等の酸性触媒が使用できる。

【0024】当然ではあるが、前記ウレタン素材は、全体の一部を示すもので、本発明に使用されるウレタン素材を限定するものではない。上記ウレタンは実質二液性ウレタンであるが、本発明には一液性ウレタンも適用できる。一液性ウレタンは大別すると湿分硬化型ウレタン、紫外線硬化型ウレタンとなる。例えば湿分硬化型ウレタンには前記ウレタンポリマーを用い、大気中の水分を硬化剤とするものがある。

【0025】ウレタンポリマー用ポリイソシアネートには、反応性、価格等からジフェニルメタン4,4'-ジイソシアネートが好ましい。さらにいえば、イソシアネート基と水との反応により炭酸ガスが発生し、気泡混入のようになるために、ウレタンポリマーのNC₀は3%以下、好ましくは1%以下が好ましい。また、炭酸ガス吸収剤の添加も有効である。

【0026】ウレタンコームである第2カパー層の成形方

等のように相互に作用し合う物質どうしの夫々の極性を示すSP値（Solubility Parameter）をできるだけ一致させることで達成せられるが、後述のごとく前記のポリイソシアネートからなる第1カパー層5に、ウレタンコームである第2カパー層6を最適に接着被覆するためには、ポリイソシアネート-アジエチン系コームのSP値をウレタンコームのSP値（ $\delta=10$ ）に適合させる必要がある。一方ポリイソシアネート-アジエチン系コームのSP値はAN（アクリロニトリル）の含有量に比例することが知られており、上記ジエチン系コームのAN含有量が20～50重量%、好ましくは26～41重量%であるポリイソシアネート-アジエチン系コームとすれば好適であり、この場合、ポリイソシアネート-アジエチン系コームのSP値は $\delta=9.5 \sim 10.6$ とすることができ、当然のことではあるが、SP値が $\delta=9.5 \sim 10.6$ であれば、ポリイソシアネート-アジエチン系コームに限定されるものではない。

【0017】前記第1カパー層5の被覆方法としては、アホジエチン4の外周にコーム系の接着剤、例えばカパーと同質コームをトルエンで溶かした如き溶液を塗布した後、コームシート、繊維シート、コームシートの順に圧着しながら積層するのが好ましい。積層が完了したら、第1カパー層5の表面を消浄化するとともに、凹凸を形成するため、第1カパー層5の表面に凹凸を設けた加硫コームとの剥離が容易なシート、例えばキャンバス状の帆布（以下、易剥離シートという）を第1カパー層5の外周全面に巻回し、その後蒸気層中で加硫する。このような易剥離シートとしては、タフタやタフタ（オックスフォード）織り等、経糸に諸緯本緯糸、緯糸に片緯本緯糸を使用した密度の緻密な平緯物が好適であり、このような平緯物で表面を被覆して加硫された第1カパー層5の加硫コームは、加硫後、この易剥離シート（図示せず）を第1カパー層5から引き剥がしつづき戻すと、この緯物の有する表面凹凸が打刺写されるとともに、且つコーム組成物であるオイル、ワックス、老化防止剤などが加硫コームの表面にアトリードすることなく、消浄で接着に好適な第1カパー層5の外表面が得られる。

【0018】次に、このようにして成形した第1カパー層5の外周面に液状ウレタンコームを塗布注型して、液状ウレタンコームが流動性を失うまで本体を回転させて、硬化させることにより第2カパー層6を形成する。

【0019】前記、この発明の実施例で使用可能な液状ウレタンコームの代表例を以下に述べる。まず、ウレタンコームは、ウレタンエラストマーを指し、弾性を有するエーテル系ウレタン樹脂であればよい。更に詳細に見ると、ウレタンコームの構成はウレタンポリマーと硬化剤と触媒とからなり、必要に応じて、カラー、添加剤（たれ防止剤、増量剤、可塑剤、光安定剤）等を配合してもよい。

【0020】ウレタンポリマーの主成分は、ポリオールとポリイソシアネートとからなる。この発明に使わ

第2カバ一層部分を裁断して評価サンプルを採取した。

2 接着力試験

(1) オリジナル(初期)接着力の評価は、JIS K 6301-7項に準拠して測定した。

(2) 耐水接着力の評価は、70℃のウキターバス中に1ヶ月浸漬した後、JIS K 6301-7項に準拠して測定した。

3 測定結果

(1) 溶解度バスター

表1に示す通りである。

(2) 接着力

表1に示す通りである。

【実施例2】エム素原料をアクリロニトリル-アタジエノビム(アクリロニトリル含有量35%、商品名 N2 30S 日本合成エム(株)製)とした以外は、その他の条件は実施例1に準ずる。

【実施例3】エム素原料をアクリロニトリル-アタジエノビム(アクリロニトリル含有量41%、商品名 N2 20S 日本合成エム(株)製)とした以外は、その他の条件は実施例1に準ずる。

【実施例4】エム素原料をアクリロニトリル-アタジエノビム(アクリロニトリル含有量41%、商品名 N2 20S 日本合成エム(株)製)にスチレン-アタジエノビムをブレンドした以外は、その他の条件は実施例1に準ずる。

【実施例5】エム素原料をアクリロニトリル-アタジエノビム(アクリロニトリル含有量41%、商品名 N2 20S 日本合成エム(株)製)に天然エムをブレンドした以外は、その他の条件は実施例1に準ずる。

【比較例1】エム素原料をアクリロニトリル-アタジエノビム(アクリロニトリル含有量20%、商品名 N2 50S 日本合成エム(株)製)とした以外は、その他の条件は実施例1に準ずる。

【比較例2】エム素原料をアクリロニトリル-アタジエノビム(アクリロニトリル含有量48%、商品名 N2 15SL 日本合成エム(株)製)とした以外は、その他の条件は実施例1に準ずる。

【比較例3】エム素原料を天然エムとした以外は、その他の条件は実施例1に準ずる。

【比較例4】エム素原料をスチレン-アタジエノビムとした以外は、その他の条件は実施例1に準ずる。

【比較例5】エム素原料をクロロアレンエムとした以外は、その他の条件は実施例1に準ずる。

【0031】上記実施例及び比較例の配合処方、溶解度バスターSP値、接着性についてそれらの結果を表1に示す。これらの結果から明らかなように、いずれの実施例も比較例に比し、優れた接着力を得た。

【0032】

【表1】

法は、ホース芯体を回転させながら、液状ウレタンエム

脂、ポリスチレン、ABS樹脂等の樹脂板、及びスチレン、銅、アルミ、鉄等の薄い金属板が使用できる。

【0027】回転成形の場合、液状ウレタンエムの塗布

後、反応が進み、液状ウレタンエムの粘度が上昇する。

一般的に、粘度が1万sp、好ましくは10万sp以上

になると流動性を失い、回転を止めても液状ウレタン

エムのたれ現象がなくなる。液状ウレタンエムのたれ現象

がなくなる時点で回転を止め、これにより液状ウレタン

エムの流れ落ちや、仕上がり表面凹凸がなく均一な層が

得られる。なお、第1カバ一層の厚みは4~15mm、

第2カバ一層の厚みは2~6mmとしておくことで適正な寿

命が期待できる。

【0028】

【発明の効果】本発明は、以上のような構成としたの

で、第1カバ一層の表面のフライマー処理や酸処理など

を行うことなく、しかも接着剤を用いることなしに、第

1カバ一層と第2カバ一層の材料構成を適宜に選定し、

更には第1カバ一層の表面状態を改質することによっ

て、第1カバ一層と第2カバ一層との接着力を充分維持

することができると共に、安全衛生上の影響を回避して

効率よく製造することができ、品質の向上をも図ること

とが可能となる。

【0029】

【実施例】次の実施例によって本発明を更に詳細に説明

【0030】【実施例1】

1 試料調製

(1) エム素原料100重量部当りのエム配合組成を表

1の如くとし、エム素原料にアクリロニトリル-アタジ

エノビム(アクリロニトリル含有量26%、商品名

N240S 日本合成エム(株)製)として、バンバリ

ーにより連続し、未加硫エム組成物を得る。次に、浮揚

式ホースと同構造のモデルホースを上記エム組成物を

用いて第1カバ一層を形成した後、140℃、180分

間に加硫した。更に、上記の第1カバ一層に液状ウレタ

ンエム原料として、PTMG-TD1系アポリマー

(商品名 コロネート4090 日本ポリウレタン工業

(株)製)を選択し、上記ホースを回転しながら第1カ

バ一層に、上記液状ウレタンエム原料を塗布、被覆して

第2カバ一層を形成した。

(2) 次に、上記のように形成された第1カバ一層及び

成分	配合処方 (P H R)		比較例 1	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
			100	100	100	100	100	70	70	100	100	100	100	100
N250S (AN濃20)			—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
N240S (AN濃26)			—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
N230S (AN濃35)			—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
N220S (AN濃41)			—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
N215SL (AN濃46)			—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
天然ゴム			—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
SBR1500			—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
CR # 417			—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
SRF # 417			—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
炭酸カルシウム			60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
37717 酸			20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
ZnO			1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
可塑剤DOP			5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
77717系oil			10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
促進剤CZ			—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
447			1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.0	1.5	1.0
			2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
AN含有量 (重量%)			20	26	35	41	29	29	35	41	46	0	0	0
易剥離性シート			無し	無し	無し	無し	無し	無し	有り	有り	無し	無し	無し	無し
SP値*			8.8	9.5	9.9	10.5	9.7	9.7	9.9	10.6	11.0	8.1	8.4	8.7
接着性 (N/2.5cm) 77717 接着力 耐水接着力 (70°C×1h 月)			2	12	12	14	12	12	15	16	4	3	2	3
			1	10	11	12	11	11	15	15	2	1	2	2

* SP値・・・溶解度パラメーター 5 単位: [(cal/cm³)^{1/2}]

た。

【0033】次に、易剥離性シートの効果につき検討し

【0034】【実施例6】

1 試料調製

(1) エポキシ樹脂100重量部当りのエポキシ配合組成を表

1の如くとし、エポキシ樹脂にアクリロニトリル-アクリ

エポキシ (アクリロニトリル含有量35%、商品名 N

230S 日本合成ゴム (株) 製) として、バネバ

により混練し、未加硫エポキシ組成物を得る。次に、浮揚式

ホースと同一構造のモテルホースを上記エポキシ組成物を用

いて第1カバ層を形成した後、下記の易剥離性シート

を第1カバ層の外周に巻回して、140℃、180分

間に加硫した。

[易剥離性シート] PET製帆布 [250D/1 (20

3本/5cm) ×250D/2 (122本/5cm)]

(商品名 タツタ・オックス 帝人商事 (株)) * 50

して測定した。

に1ヶ月浸漬した後、JIS K6301-7項に準拠

(2) 耐水接着力の評価は、70℃のウキータース中

6301-7項に準拠して測定した。

(1) オリジナル (初期) 接着力の評価は、JIS K

2 接着力試験

第2カバ層部分を裁断して評価サンプルを採取した。

(2) 次に、上記のように形成された第1カバ層及び

層を形成した。

上記液状ウレタンエポキシ原料を塗布、被覆して第2カバ

後に上記ホースを回転しながら第1カバ層の剥離面に

トを第1カバ層から巻き戻しながら剥離させ、剥離直

リウレタン工業 (株) 製) を選択し、上記易剥離性シ

系アプレホリマー (商品名 コロネート4090 日本ボ

更に、液状ウレタンエポキシ原料として、PTMG-TD1

実施例6、7も実施例2、3に比し、優れた接着力を得た。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施形態に係る浮揚性ホースの要部拡大断面図である。

【符号の説明】

1 浮揚性ホース

2 ホース本体

3 接続用フレンジ

4 スポンジ

5 第1カバー層

6 第2カバー層

3 測定結果

(1) 溶解度/ラメーター

表1に示す通りである。

(2) 接着力

表1に示す通りである。

【実施例7】エム素原料にアクリロニトリル-アタジエ

ンエム(アクリロニトリル含有量41%、商品名 N2

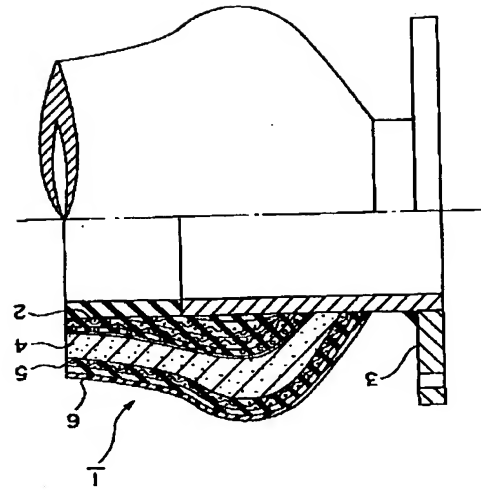
20S 日本合成エム(株)製)とした以外は、その他

の条件は実施例6に準ずる。

【0035】上記実施例及び比較例の配合処方、溶解度

10 バラメーターSP値、接着性についてそれらの結果を表

1に示す。これらの結果から明らかなように、いずれの



【図1】